

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА

А. Я. Винокуров, Е. М. Кудрявцев,
В. Д. Миронов, Е. С. Трехов

Исследование термического разложения окиси азота выполнено в ударной трубе за падающей и отраженной ударной волной в интервале температур 2000 – 6000°К. Опыты проведены в чистой окиси азота и ее смесях с аргоном. Концентрация окиси азота определялась по поглощению в полосе (0,2) γ -системы NO при $\lambda = 2465 \text{ \AA}$. Учитывался дополнительный вклад, вносимый в поглощение молекулами кислорода, образующимися в результате термического разложения NO (подробнее см. /1/). Также проводились измерения накопления атомарного кислорода (точнее произведения концентраций O и NO). Для этого за фронтом ударной волны регистрировался временной ход мощности хемилюминесценции электронно-возбужденных молекул двуокиси азота согласно схеме $O + NO \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$. Левитт /2/ приводит температурную зависимость мощности излучения этого процесса и показывает, что относительное спектральное распределение излучения остается неизменным в интервале температур от комнатной до 3750°К. Анализ данных /2–5/ показывает, что эффективность радиационной стабилизации O_2 по сравнению с процессами безызлучательной стабилизации не зависит от состава химически реагирующей смеси. Абсолютные измерения интенсивности излучения NO_2^* во времени выполнены в спектральном интервале 5150 – 5820 \AA с помощью спектрографа ИСП-51 ($f = 120 \text{ мм}$), снаб-

женного фотоприставкой на основе ФЭУ-64. Источником сравнения служила лампа СИ-8-200.

Осциллограммы и полученные после их обработки временные зависимости концентрации NO и произведения концентраций O и NO представлены на рис. 1. Начальный участок 1 характеризуется сравнительно медленным уменьшением концентрации NO и практически линейным нарастанием произведения (O)(NO). Из наших данных /6/ и данных Кэмека и Фейнберга /7/ следует, что при температурах, меньших 3000°K, на начальном участке 1 (рис. 1) доминирует реакция



При температурах свыше 3000°K параллельно с реакцией (1) протекает реакция диссоциации /1,8/



Временное изменение концентраций атомов O и молекул NO на участке 1 определяется соотношениями /1,8/

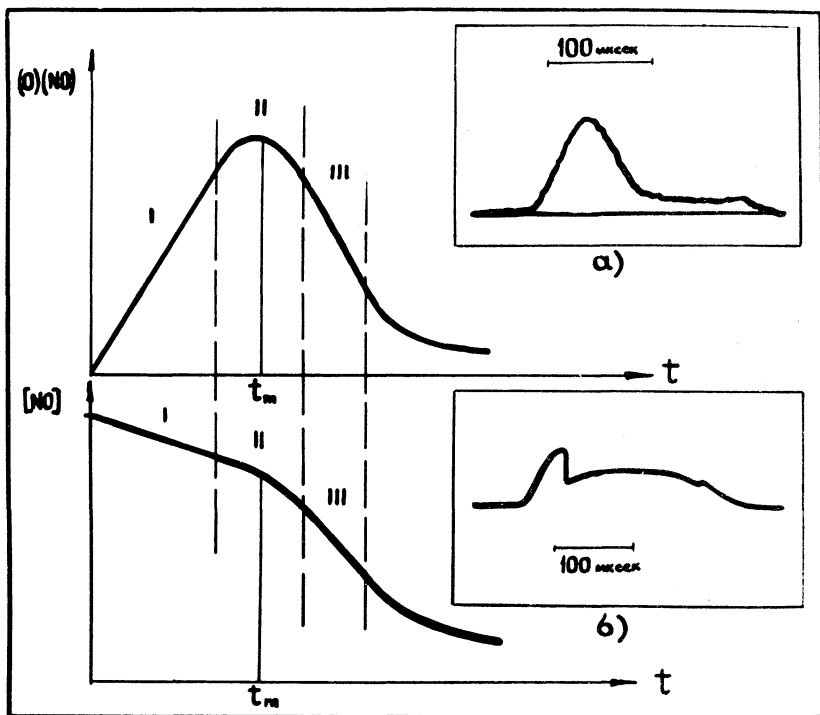
$$(\text{NO}) = (\text{NO})_0 \{ 1 - k_{\text{эфф}}(\text{NO})_0 t \}, \quad (3)$$

$$(\text{O}) = (k_{\text{эфф}} - k_1)(\text{NO})_0^2 t, \quad (4)$$

где эффективная константа скорости разложения NO равна

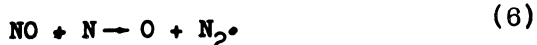
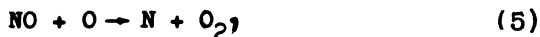
$$k_{\text{эфф}} = \left\{ k_2^{\text{Ar}} (\text{Ar}) / (\text{NO})_0 \right\} + k_2^{\text{NO}} + 2k_1.$$

Далее процесс разложения NO резко ускоряется, а произведение (O)(NO) достигает максимума (участок 11 на рис. 1). Характерно, что экспериментально определенные времена начала ускорения разложения NO и установления максимума произведения концентраций O и NO при одинаковых условиях совпадают. Далее произведение (O)(NO) и концентрация (NO) линейно спадают (участок 111) и затем выходят на равновесные значения.



Р и с. 1. Временной ход произведения концентраций O (NO) и концентрации NO за фронтом падающей ударной волны в чистой окиси азота. t_m - время "включения" цепного механизма, а - осциллограмма мощности химилуминесценции NO_2^* , б - осциллограмма поглощения в полосе $(0,2)$ γ -системы NO .

Разумно предположить, что эти изменения в ходе термического разложения окиси азота связаны с возрастанием скорости реакций цепного механизма Зельдовича*) по мере накопления атомов O:



На начальном участке концентрация NO меняется незначительно ($(\text{NO})_{t_n} \geq 0,95(\text{NO})_0$ при $T < 3000^\circ \text{K}$ и $(\text{NO})_{t_n} \geq 0,80(\text{NO})_0$ при $T \sim 5000^\circ \text{K}$) и нарастание произведения $(\text{O})(\text{NO})$ практически определяется нарастанием концентрации атомов O. Уничтожение NO реакциями (5) и (6) не изменяет концентраций атомарных компонент /9/. Поэтому уменьшение $(\text{O})(\text{NO})$ на участке III определяется уменьшением концентрации NO, т.е. должно выполняться соотношение

$$\frac{1}{(\text{O})} \frac{d}{dt} [(\text{O})(\text{NO})] = \frac{d(\text{NO})}{dt}. \quad (7)$$

Результаты наших опытов показывают, что в пределах экспериментальных ошибок соотношение (7) справедливо. В предположении о том, что концентрации компонент в области II определяются действием реакций (1) и (2), а изменения концентраций – совместным действием реакций (1)–(2) и (5)–(6),

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = -2k_5(\text{O})(\text{NO}) - k_{\text{эф}}(\text{NO})^2, \quad (8)$$

*) Предпринятая в работе /8/ попытка объяснения ускорения термического разложения NO "включением" цепного механизма опиралась на предположение о равновесии между атомами и молекулами кислорода, что, учитывая результаты /6,7/, представляется нам маловероятным.

$$\frac{d(O)}{dt} = (k_{\text{эфф}} - k_1)(NO)^2, \quad (9)$$

условие максимума произведения концентраций O и NO приводит к следующему выражению:

$$(NO)_0 t_m = \frac{1}{\sqrt{2(k_{\text{эфф}} - k_1)k_5}}. \quad (10)$$

При выводе (10) учтено, что реакция (6) идет практически без энергии активации /9,10/, и лимитирующей является реакция (5). При температурах, меньших $3000^\circ K$, $k_{\text{эфф}} - k_1 \approx k_1$. Логарифмируя (10), получим

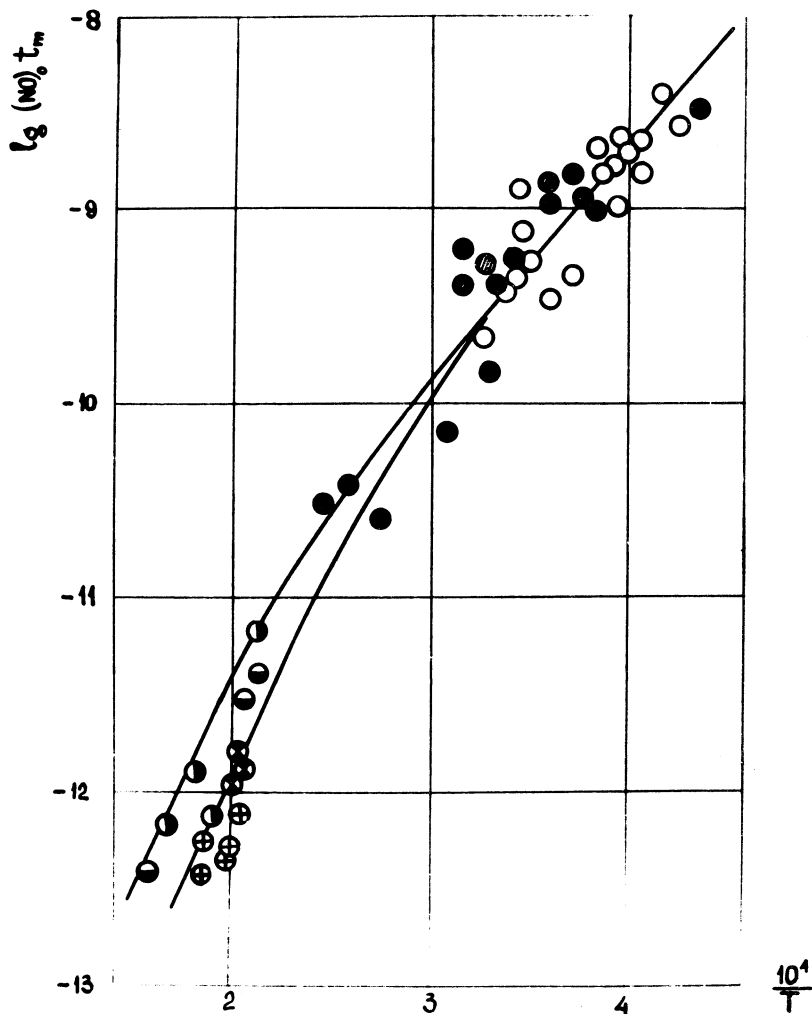
$$\lg(NO)_0 t_m = \text{const} + \frac{E_1 + E_5}{2R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (11)$$

где $E_1 = 67,5$ ккал/моль /1,6/. С ростом температуры вклад диссоциации в $k_{\text{эфф}}$ увеличивается. При очень высоких температурах выражение (11) переходит в

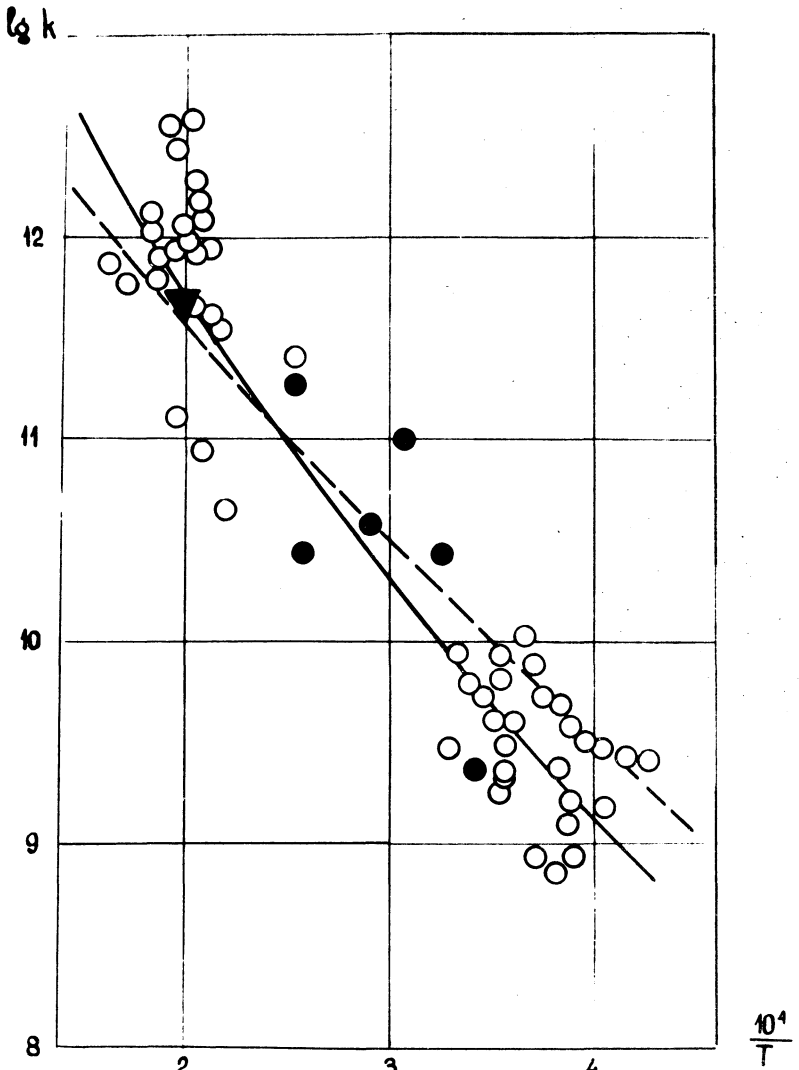
$$\lg(NO)_0 t_m = \text{const} + \frac{D + E_5}{2R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (12)$$

где $D = 150$ ккал/моль — энергия диссоциации окиси азота.

В координатах $(\frac{1}{T}, \lg(NO)_0 t_m)$ график $\lg(NO)_0 t_m$, линейный в области низких температур, с ростом температуры будет искривляться, увеличивая свой наклон (рис. 2). В интервале температур $2000-3000^\circ K$ по формуле (11) была определена энергия активации реакции (5) $E_5 = 38,7$ ккал/моль. Используя определенные нами ранее /1,6/ константы скорости реакций (1) и (2) по формуле (10), мы рассчитали значения константы скорости реакции (5) по экспериментально измеренным значениям t_m . Константа скорости этой реакции была определена также на основании профилей концентрации NO , приведенных в работе Фридмана и Дайбе-



Р и с. 2. Температурная зависимость произведения $(NO)_0 t_m$ (моль·сек/см³) в чистой окиси азота и ее смесях с аргоном при $P = 1$ атм. Кривые рассчитаны по формуле (10). Верхняя кривая - 0,5% NO в аргоне, нижняя - чистая NO. Экспериментальные точки по поглощению: ○ - 100% NO, ⊙ - 5% NO, ⊕ - 3% NO, ⊖ - 2% NO, ⊙ - 0,5% NO, ● - из работы /8/. Результаты экспериментов по хемилюминесценции - ●.



Р и с. 3. Температурная зависимость k_5 . Сплошная кривая рассчитана по полученной нами зависимости, пунктирная - из работы /11/. Экспериментальные результаты: ○ - наши данные, ● - из работы /8/, ▼ - из работы /11/.

ра /8/ (см. рис. 3). При 5000°K наши данные хорошо согласуются с данными Рея и Тира /11/. С учетом определенной в низкотемпературной области энергии активации, эти данные наилучшим образом описываются зависимостью

$$k_5 = 1,3 \cdot 10^4 T^{5/2} \exp \left(- \frac{38700}{RT} \right) \frac{\text{см}^3}{\text{моль.сек}}.$$

Поступила в редакцию

9 августа 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Я. Винокуров, Е. М. Кудрявцев, В. Д. Миронов, Л. П. Покаташкина, Е. С. Трехов. Сб. "Физика газоразрядной плазмы", вып. 2, под ред. Е. С. Трехова, М., Атомиздат, 1969 г.
2. В. Р. Levitt. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1038 (1965).
3. В. Р. Meyers, D. M. Silver, F. Kaufman. *J. Chem. Phys.*, **44**, 718 (1966).
4. R. A. Young, G. Black, T. G. Slanger. *J. Chem. Phys.*, **49**, 4758 (1968).
5. F. Kaufman, J. R. Kelso. *Symposium on Chemi-Luminescence, Duke University, 1965.*
6. А. Я. Винокуров, Е. М. Кудрявцев, В. Д. Миронов, Л. П. Покаташкина, А. И. Раудин, Е. С. Трехов. Краткие сообщения по физике, № 9, 76 (1970).
7. M. Samas, R. Feinberg. *11th Symposium (Internat.) on Combustion, 1966, Pittsburg, 1967.*
8. E. Freedman, J. W. Daiber. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1271 (1961).
9. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., Наука, 1969 г.

10. K. Vetter. Z. fur Electrochemie, 53, 369 (1949).
11. K. L. Wray, J. D. Teare. J. Chem. Phys., 36, 2582 (1962).

BRANDT, J. G. &
M. J. G. &